

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/009688

International filing date: 26 May 2005 (26.05.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-117948
Filing date: 15 April 2005 (15.04.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 07 July 2005 (07.07.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



10.06.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 5 年 4 月 1 5 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 5 - 1 1 7 9 4 8
Application Number:

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

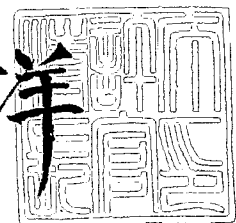
J P 2 0 0 5 - 1 1 7 9 4 8

出 願 人 住友電気工業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 6 月 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 5 - 3 0 4 7 6 2 6

【書類名】 特許願
【整理番号】 105I0025
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C01B 31/02
C30B 29/04

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
【氏名】 山本 喜之

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
【氏名】 目黒 貴一

【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目 1 番 1 号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内
【氏名】 今井 貴浩

【特許出願人】
【識別番号】 000002130
【氏名又は名称】 住友電気工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100116713
【弁理士】
【氏名又は名称】 酒井 正己

【選任した代理人】
【識別番号】 100094709
【弁理士】
【氏名又は名称】 加々美 紀雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100117145
【弁理士】
【氏名又は名称】 小松 純
【電話番号】 03-3586-8854
【連絡先】 担当

【選任した代理人】
【識別番号】 100078994
【弁理士】
【氏名又は名称】 小松 秀岳

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 165251
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0107279

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

1 主面から 2 つの互いに直交する直線偏光の合成とみなされる直線偏光を照射して、対面の主面から出射した 2 つの互いに直交する直線偏光の位相差が、試料全体にわたり、試料厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ あたり最大 50 nm 以下であることを特徴とする気相合成法により成長された単結晶ダイヤモンド。

【請求項 2】

前記ダイヤモンドの厚さが、 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $1500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の単結晶ダイヤモンド。

【請求項 3】

室温における抵抗率が $10^{12}\text{ }\Omega\text{ cm}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の単結晶ダイヤモンド。

【請求項 4】

電子スピン共鳴によって得られるスピン密度が、 g 値が 2.002 以上 2.0028 未満の範囲において、室温で $1 \times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の単結晶ダイヤモンド。

【請求項 5】

不純物としての窒素原子の濃度が、 $0.01\text{ ppm} \sim 100\text{ ppm}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の単結晶ダイヤモンド。

【請求項 6】

不純物としてのシリコン原子の濃度が、 $0.01\text{ ppm} \sim 1000\text{ ppm}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の単結晶ダイヤモンド。

【請求項 7】

主面および側面が概ね (100) 面であることを特徴とする請求項 1 に記載の単結晶ダイヤモンド。

【請求項 8】

種となる単結晶ダイヤモンド基板の 1 主面を反応性イオンエッチングによりエッチング除去してから、気相合成法により新たに単結晶ダイヤモンド層を成長させる工程と、

種となる単結晶ダイヤモンド基板と、気相合成法により新たに成長させた単結晶ダイヤモンド層を分離する工程を含み、

前記種となる単結晶ダイヤモンド基板が気相合成法により成長されたものであることを特徴とする単結晶ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 9】

単結晶成長前に、前記種となる単結晶ダイヤモンド基板の側面を 50 nm 以上エッチング除去してから単結晶を成長させることを特徴とする、請求項 8 に記載の単結晶ダイヤモンド基板の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】単結晶ダイヤモンドおよびその製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、ダイヤモンド、特に半導体デバイス用基板や光学部品に適した大型ダイヤモンド単結晶およびその製造方法を提供するものである。

【背景技術】

【0002】

ダイヤモンドは高硬度、高熱伝導率の他、高い光透過率、ワイドバンドギャップなどの多くの優れた性質を有することから、各種工具、光学部品、半導体、電子部品の材料として幅広く用いられており、今後さらに重要性が増すものと考えられる。ダイヤモンドは過去には天然に産出するものが工業用途に使用されたが、現在では工業用途はもっぱら人工合成されたものが中心である。ダイヤモンド単結晶は現在工業的には、数万気圧以上の圧力下で合成されている。このような高い圧力を発生する超高压容器は非常に高価であり、大きさにも制限があるため、高温高压法による大型の単結晶合成には限界がある。不純物として窒素(N)を含んだ黄色を呈するIb型のダイヤモンドについては1cmφ級のものが高压合成法により合成、販売されているがこの程度の大きさがほぼ限界と考えられている。また、不純物のない無色透明なIIa型のダイヤモンドについては、天然のものを除けば、さらに小さい数mmφ程度以下のものに限られている。

【0003】

一方高压合成法と並んでダイヤモンドの合成法として確立されている方法として気相合成法がある。この方法によっては数cm~10cmの比較的大面積のものが人工的に製造されているが、これらは通常は多結晶膜である。しかし、ダイヤモンドの用途の中でも特に平滑な面を必要とする超精密工具や光学部品、半導体などに用いられる場合は、単結晶ダイヤモンドを用いることが必要になる。そこで、従来から気相合成法によりエピタキシャル成長させて単結晶ダイヤモンドを得る方法が検討されている。

【0004】

一般にエピタキシャル成長は、成長する物質を同種の基板上に成長させるホモエピタキシャル成長と、異種基板の上に成長させるヘテロエピタキシャル成長とが考えられる。ヘテロエピタキシャル成長では、これまで立方晶窒化硼素(cBN)、炭化珪素、珪素、ニッケル、コバルトなどが報告されている(特許文献1、特許文献2、特許文献3参照)が、ヘテロエピタキシャル成長により膜質のよい単結晶は得られていないため、ホモエピタキシャル成長による単結晶合成が有力と考えられる。ホモエピタキシャル成長では、高压合成によるダイヤモンドIb基板の上に高純度のダイヤモンドを気相からエピタキシャル成長させることにより、高压で得られるIIaダイヤモンドを上回る大きなIIa単結晶ダイヤモンドを得ることができる。また、同一の結晶方位に向けた複数のダイヤモンド基板、あるいはダイヤモンド粒を用い、この上に一体のダイヤモンドを成長させることにより小傾角粒界のみを持つダイヤモンドが得られることも報告されている(特許文献4参照)。

【特許文献1】特開昭63-224225号公報

【特許文献2】特開平2-233591号公報

【特許文献3】特開平4-132687号公報

【特許文献4】特開平3-75298号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

これらの方法で得られる単結晶ダイヤモンドを半導体デバイス用基板として利用する場合、大面積でかつ歪が少なく、低コストであることが要請される。本発明者らは、(400)面のX線ロックングカーブの半値幅が10~80秒であって、半導体デバイス用基板としての優れた特性を有し、かつ低コストなダイヤモンド単結晶が得られることを見出し、さらなる品質向上、コスト低減を目指し、鋭意開発を継続してきた。

【課題を解決するための手段】

【0006】

そこで本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、複屈折光を利用した評価方法において、互いに直交する直線偏光が試料を透過した際に生じる位相差がある一定の範囲内に入っていればそれが半導体基板としての特性に大きな影響を与えないことを見出した。すなわち、その範囲とは、試料全体にわたり、厚さ $100\mu\text{m}$ あたり位相差が最大 50nm 以下、好ましくは最大値が $10\sim 50\text{nm}$ である。

このようなダイヤモンドは、その厚さが、 $100\mu\text{m}$ 以上 $1500\mu\text{m}$ 以下であること、差し渡し径が 4mm 以上であること、室温における抵抗率が $10^{12}\Omega\text{cm}$ 以上であること、電子スピン共鳴によって得られるスピン密度が、 g 値が 2.002 以上 2.0028 未満の範囲において、 $1\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以下であること、不純物としての窒素原子の濃度が、 $0.01\text{ppm}\sim 100\text{ppm}$ であること、不純物としてのシリコン原子の濃度が、 $0.01\text{ppm}\sim 1000\text{ppm}$ であることが半導体デバイス用基板として用いる際に適している。

【0007】

このようなダイヤモンド基板は、種となる単結晶ダイヤモンド基板を用意する工程と、その1主面を、反応性イオンエッチング(Reactive ion etching: 以下、RIE)によりエッチング除去してから、当該主面に気相合成法により新たに単結晶ダイヤモンド層を成長させる工程と、種となる単結晶ダイヤモンド基板と気相合成法により新たに成長させた単結晶ダイヤモンド層を分離する工程を含むことを特徴とする製造方法により、得られることがわかった。さらに、その当該主面を反応性イオンエッチングによりエッチング除去する工程の前に、側面を 50nm 以上エッチング除去する工程を含む製造方法によって、得られることがわかった。

【0008】

前述したように、 (400) 面のロッキングカーブが $10\sim 80$ 秒の範囲に入っているも、半導体デバイス用としての諸特性(絶縁抵抗、移動度など)にばらつきがある。この原因として、発明者らは結晶の歪に着目してさまざまな角度から鋭意検討を重ねた。その結果、複屈折光を利用した評価方法において、互いに直交する直線偏光が試料を透過した際に生じる位相差がある一定の範囲内に入っていれば歪が半導体基板としての特性に大きな影響を与えないことを見出した。すなわち、その範囲とは、厚さ $100\mu\text{m}$ あたり位相差 $10\sim 50\text{nm}$ である。

【0009】

まったく歪の無い光学的に完全対称な結晶においては、この位相差は 0 である。しかしながら、実在する結晶は大なり小なり歪を持っていることが多い。透明結晶においてはこの位相差を評価することで結晶中の歪を定量化することができる。 (400) 面のロッキングカーブが同じく $10\sim 80$ 秒の範囲に入っているも、この位相差に差が生じることがわかった。その原因として、われわれはまず、結晶中に取り込まれる不純物に着目した。すなわち、窒素およびシリコンが、それぞれ $0.01\sim 100\text{ppm}$ 、 $0.01\sim 1000\text{ppm}$ の範囲に入っている場合に、上記位相差が実現できることがわかった。さらに、電子スピン共鳴によって得られるスピン密度が、 g 値が 2.002 以上 2.0028 未満の範囲において、 $1\times 10^{17}/\text{cm}^3$ 以下であること、種基板として、高圧合成や天然の単結晶基板を用いるのではなく、気相合成法により成長させた種結晶を用いること、その1主面を、反応性イオンエッチングによりエッチング除去してから、当該主面に気相合成法により新たに単結晶ダイヤモンド層を成長させること、さらにその当該主面を反応性イオンエッチングによりエッチング除去する工程の前に、側面を 50nm 以上エッチング除去する工程を含むことによって、光学的な歪を、結晶全体にわたって低減させる事ができることを見出した。

【0010】

半導体デバイス用基板としてこの発明を用いる場合、その厚さは $100\mu\text{m}$ 以上 $1500\mu\text{m}$ 以下が望ましい。差し渡し径は大きいほど良いが、 4mm 以上あればデバイス開発

工程には十分なサイズである。

この基板の製造方法として、種基板を気相合成法によることはもちろんのこと、波長360nm以下のレーザー光線によるスライス加工により種基板と新たに成長させた単結晶層を分離する工程を含むことが望ましい。これにより、種基板を研磨等で削り落とす方法はもちろん、波長360nm以上のレーザーによるスライスと比べても、加工ロスを抑制することができるので、低コスト化に大きく貢献する。

【0011】

種基板として気相合成法によるものを使用することで、高圧合成法によるものを利用するのに比べて、歪を抑制できることがわかった。これは、高圧合成法によるものと気相合成法による単結晶では、欠陥の導入され方や不純物の量、分布に差があるために、同じ単結晶とはいえ両者の間で微妙に熱膨張係数などの特性に違いが存在し、その結果歪が蓄積する。気相合成法によるものを種基板として用いれば、その種基板中に前記歪が残っていても、新たに成長させる単結晶層中には歪が導入されないことがわかった。

さらに、種となる単結晶ダイヤモンド基板の1主面を反応性イオンエッチングによりエッチング除去してから、気相合成法により新たに単結晶ダイヤモンド層を成長させることが、歪低減に大きな効果を有することがわかった。

【0012】

すなわち、単結晶成長前に、機械的に研磨済みの種基板の表面をRIEにより0.5μm以上400μm未満エッチング除去してから単結晶成長させることが望ましい。ダイヤモンド単結晶の気相成長時における歪み生成を抑制するためには、加工変質層の存在しない種基板を用意すればよいが、種基板表面の加工変質層はその生成経緯に鑑み、機械的な研磨加工により取り除くことが困難である。ダイヤモンドの非機械的な加工プロセスは前記RIEをはじめ、マイクロ波プラズマエッチングやECRプラズマエッチング、イオンビームエッチングなど様々なプロセスが公知となっている。これら非機械的な加工プロセスにおいて、RIE以外の方法では、種基板の加工速度や加工面積、さらに加工後の表面荒れやエッチング時のダメージ層の生成など、全てを同時に解決するのが困難である。RIEでは高速かつ平坦、さらにダメージなく種基板の加工変質層のみを除去できる。その後、単結晶を気相成長することにより、歪みがなく高品質で、大型のダイヤモンド単結晶基板を得ることができる。

【0013】

本発明のRIEは公知の方法で実施できる。その方式には大別して、真空容器中に対向して配置した電極に高周波電源を接続する容量結合型プラズマ(CCP)を利用する方式と、真空容器を取り巻くように配置したコイルに高周波電源を接続する誘導結合型プラズマ(ICP)を利用する方式が存在し、両方式を組み合わせた方式も存在するが、本発明にはいずれの方式も利用できる。

エッチングガスは酸素とフッ化炭素の混合ガスを用い、エッチング圧力は1.33Pa以上13.3Pa以下が望ましい。前記ガス種、圧力を用いることで、高速、かつ平坦に加工変質層のみを除去することができる。

【0014】

本発明における種基板のエッチング厚さは0.5μm以上400μm未満であればよいが、望ましくは5μm以上50μm未満、より好ましくは10μm以上30μm未満が適している。エッチング厚さは薄いほど加工時間が短くて済み、表面の平坦性が維持される利点がある。種基板の加工変質層の厚みは、研磨の種類や強度に依存する。その大部分は0.5μm未満であるが、局所的にはまれに10μm程度の深さまで到達する場合があります。この部分から成長した領域で半導体としての特性が劣化することがある。逆にエッチング深さが厚いとエッチング時間がかかるだけでなく、エッチングによる表面荒れが拡大する場合があります。この後の単結晶成長では、表面荒れに起因した結晶性の悪化が認められる場合があります。

【0015】

本発明における種基板の側面は同様のRIEで50nm以上、より好ましくは0.15

μm 以上エッチング除去されることが望ましく、特に側面も表面同様に機械的に研磨されている場合は $0.5\mu\text{m}$ 以上エッチング除去されることが望ましい。これにより、特に単結晶の厚膜成長時に横方向への拡大成長が起こった場合、側面から横成長した領域の歪みを低減することができる。側面のRIEの方法としては、種基板表面のRIEを行う際に横方向からも同時にエッチングする方法があるが、基板を立てて配置して側面のみをエッチングする方が、エッチング厚を独立して制御できるため効率的である。

側面と主面のエッチングは、側面エッチングを先に行ったほうが好ましい。すなわち、側面エッチングは基板を立てて配置し、主面をカバーする必要があるが、カバー時等に主面にダメージが加わることがある。このダメージは、本発明による主面のエッチングによって除去が可能である。なお、使用する種基板の主面は、(100)もしくは概ね(100)であることが望ましい。

【発明の効果】

【0016】

上記のように、本発明によるダイヤモンドおよびその製造方法を用いることによって、ダイヤモンド単結晶を半導体デバイス用基板に適用することが可能となる。さらには、低歪が要求される光学部品応用にも新たな途を開くものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

(比較例)

大きさ $4.0 \times 4.0 \times 0.4\text{mm}$ の高圧合成単結晶Ib基板を種基板として用いて、気相合成法によりホモエピタキシャル成長を行った。主面は(100)である($<110>$ 方向に 0.9° オフ)。成長条件は、メタン濃度10% (水素希釈)、圧力120 Torr、基材温度990であった。YAG基本波のレーザーを側面から入射し、種基板と気相合成単結晶層を分離した。気相合成単結晶層は、成長面、基板面とともに鏡面研磨し、外周をYAG基本波レーザーによる整形切断加工を施し、その後、重クロム酸を用いた洗浄を行い、 $4.7 \times 4.7 \times 0.35\text{mm}$ の試料Aを得た(主面は(100)、 $<110>$ 方向に 0.8° オフ)。

【0018】

(実施例1)

上記で得られた試料A(気相合成種基板)を用いて、上記と同じ条件でさらに成長を続け、新たに気相合成単結晶層を $700\mu\text{m}$ 得た。なお、この成長の前に、新たに単結晶層を成長させる主面を、公知の高周波電極間放電型(CCP)のRIEによりエッチング除去している。エッチング条件を以下に示す。

【0019】

高周波周波数: 13.56 MHz

高周波電力: 250 W

チャンバ内圧力: 8 Pa

O₂ ガス流量: 8 sccm

CF₄ ガス流量: 12 sccm

上記の条件により7時間エッチングしたところ、種基板の主面は $18\mu\text{m}$ エッチング除去され、エッチング後の表面粗さは $0.1\mu\text{m}$ でエッチング前と変化がなかった。

これを、YAGの3倍高調波レーザー(波長355 nm)を用いて、種基板を分離した。新たに成長させた気相合成単結晶層は、成長面、基板面ともに鏡面研磨し、同じくレーザーYAG基本波により切断整形加工を行った。そして、 $5.4 \times 5.5 \times 0.3\text{mm}$ の試料Bを得た。

この試料A、Bの、(400)面のX線ロックングカーブの半値幅、位相差、抵抗率、スピン密度、窒素不純物、シリコン不純物の濃度を測定した。すなわち、下記の通りの評価方法である。

【0020】

1) X線ロックングカーブの半値幅はCu K α 1のX線を用いて、第一結晶として高圧合

成単結晶ダイヤモンド(400)面平行配置を利用して2結晶法により評価した。

2) 位相差は、セナルモン法で測定した。すなわち、1/4波長板と偏光子を組み合わせ、試料透過後の楕円偏光を直線偏光に変換し、位相差を求める。測定光源には、ナトリウムランプ(波長589nm)を使用した。得られた位相差を試料厚さ100 μ mあたりに換算し、評価した。測定は、偏光顕微鏡を用いて行い、試料全体にわたって観察してその最大値を求めた。

3) 抵抗率は、試料の両面に電極金属を形成し、所定の電界を印加して、そのとき流れる電流値を測定することによって求めることができる。測定は室温で実施した。

4) スピン密度は、ESR法によって求めた。測定は全て室温で行った。中心磁場3370G、磁場掃印幅100G、マイクロ波は9.46GHz、出力0.01~0.16mWとした。測定はすべて、外部磁場を単結晶の<100>軸方向にかけて実施した。

得られたスペクトルから、g値が2.002以上2.0028未満の範囲におけるスピン密度を算出した。

5) 窒素不純物濃度、シリコン不純物濃度は、SIMS分析によって評価した。SIMS分析は、一次イオンとしてCs⁺を用いて、加速電圧15kV、検出領域35 μ m ϕ として、試料最表面から0.5 μ mスパッタした場所での濃度を求めた。濃度定量は、別途用意した標準試料(イオン注入により作製した不純物濃度既知のダイヤモンド単結晶)との比較により行った。

【0021】

その結果は、表1の通りであった。

試料A、Bともにロッキングカーブの半値幅は20秒強と優れているが、位相差は場所によって試料Aのばらつきが大きい。このために、抵抗率が11乗台に低下している。このような試料では、高耐圧が必要な電子デバイス用途ではデバイス特性に影響を与えることが懸念される。これは、種基板が高圧合成単結晶ダイヤモンドであること、成長前のエッチング処理を実施していないことなどの理由により、試料の場所による歪量のばらつきがあるためである。

試料Bでは、十分な耐圧を有し、高品質電子デバイス用基板として利用できると期待される。

【0022】

(実施例2)

試料Aと同様の条件で作製した試料A'を基板とし、試料Bと同様の条件で試料Cを作製した。ただし、この成長の前に、試料A'の全側面をまず、試料を立てた状態でエッチング処理し、次に新たに単結晶層を成長させる主面をエッチング処理した。エッチング条件は実施例1と同様である。4つの側面をそれぞれ5時間、主面は9時間エッチングすることにより、側面は10~15 μ m、主面は24 μ mエッチングされた。

この試料Cについて、実施例1と同様の評価を行った結果を表1に示す。

ロッキングカーブの半値幅は、試料Bよりもやや悪くなっているが、位相差の最大値は25nmと良好である。これは、側面のエッチング処理により、種基板の側面近傍を起点とする歪が低減されているためであり、電子デバイス用基板として適用した際に、試料Bと同様、高品質な基板として利用できると期待される。試料B、Cともに、電子デバイス用基板としてのみならず、光学部品としても優れた特性を発揮するものと考えられる。

【0023】

【表 1】

	A	B	C
(400)	21秒	22秒	28秒
位相差	65nm	40nm	25nm
抵抗率	$3.8 \times 10^{11} \Omega \text{cm}$	$1.1 \times 10^{13} \Omega \text{cm}$	$5.5 \times 10^{12} \Omega \text{cm}$
スピン密度	$8 \times 10^{16} / \text{cm}^3$	$6 \times 10^{16} / \text{cm}^3$	$3 \times 10^{16} / \text{cm}^3$
N	3ppm	4ppm	1ppm
Si	1ppm	0.2ppm	0.3ppm

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体デバイス用基板として有用な大面積でかつ歪が少ない高品質単結晶ダイヤモンドを安定して得ることを目的とする。

【解決手段】 1主面から2つの互いに直交する直線偏光の合成とみなされる直線偏光を照射して、対面の主面から出射した2つの互いに直交する直線偏光の位相差が、試料全体にわたり、試料厚さ100 μ mあたり最大50nm以下であることを特徴とする気相合成法により成長された単結晶ダイヤモンドである。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2005-117948
受付番号	50500696676
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成17年 4月18日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成17年 4月15日

特願 2005-117948

出願人履歴情報

識別番号

[000002130]

1. 変更年月日
[変更理由]
住所
氏名

1990年 8月29日
新規登録
大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
住友電気工業株式会社